

10/537234

JC17 Rec'd PCT/PTO 31 MAY 2005

Express Mail Label No. EV519659650US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Hae Young KIM, et al.)
)
)
For: THE CELL PROPERTY, ADHESIVE PROPERTY)
AND COATING PROPERTY-CONTROLLED BINDER)
FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY WITH 2 OR)
MORE PHASES)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

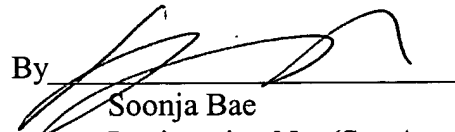
Applicants hereby claim the benefits of the filing date of March 5, 2003 to Korean Patent Application No. 10-2003-0013760 under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130 maintained by Applicants' attorneys.

Respectfully submitted,

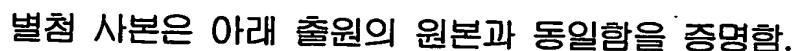
CANTOR COLBURN LLP

By


Soonja Bae
Registration No. (See Attached)
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
PTO Customer No. 23413
Telephone: (860) 286-2929
Facsimile: (860) 286-0115

Date: May 31, 2005

FCI



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

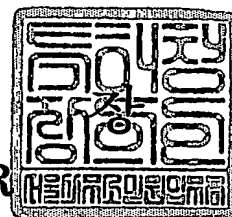
출 원 인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004년 01월 29일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2003.03.05
【발명의 명칭】 전지특성 , 접착성, 코팅특성이 조절된 2상 이상의 구조를 가지는 리튬 2차 전지용 바인더
【발명의 영문명칭】 THE CELL PROPERTY, ADHESIVE PROPERTY AND COATING PROPERTY-CONTROLLED BINDER FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY WITH 2 OR MORE PHASES
【출원인】
【명칭】 주식회사 엘지화학
【출원인코드】 1-2001-013456-3
【대리인】
【성명】 김성기
【대리인코드】 9-1998-000093-9
【포괄위임등록번호】 2001-022342-8
【대리인】
【성명】 함현경
【대리인코드】 9-1999-000442-3
【포괄위임등록번호】 2002-089286-4
【발명자】
【성명의 국문표기】 김해영
【성명의 영문표기】 KIM,Hae Young
【주민등록번호】 750303-2109922
【우편번호】 405-241
【주소】 인천광역시 남동구 만수1동 만수주공아파트 619동 510호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 류동조
【성명의 영문표기】 RYU,Dong Jo
【주민등록번호】 700226-1539113

【우편번호】	302-122
【주소】	대전광역시 서구 둔산2동 샘머리 APT 116-1101
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김주현
【성명의 영문표기】	KIM, Ju Hyun
【주민등록번호】	760215-2037422
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 LG아파트 3동326호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	한장선
【성명의 영문표기】	HAN, Chang Sun
【주민등록번호】	601108-1047418
【우편번호】	305-340
【주소】	대전광역시 유성구 도룡동 3 8 1 - 4 2 럭키 아파트 8 - 3 0 1
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 김성기 (인) 대리인 함현경 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	5 면 5,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	18 항 685,000 원
【합계】	719,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 전지특성과, 접착력 및/또는 코팅특성과 관련하여 구별되는 2상 이상의 구조를 가지는 복합폴리머 입자를 함유하는 전지용 바인더를 제공한다. 본 발명에 따른 바인더는 전지특성이 우수하고 동시에 접착력과 코팅특성이 우수하여, 리튬 2차전지 전극에 사용하면 전지성능의 향상을 초래한다.

【색인어】

바인더, 복합폴리머, 리튬 2차 전지, 슬러리, 전극

【명세서】**【발명의 명칭】**

전지특성, 접착성, 코팅특성이 조절된 2상 이상의 구조를 가지는 리튬 2차 전지용 바인더
{THE CELL PROPERTY, ADHESIVE PROPERTY AND COATING PROPERTY-CONTROLLED BINDER FOR LITHIUM
SECONDARY BATTERY WITH 2 OR MORE PHASES}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 리튬 2차 전지용 바인더, 이의 제조방법, 상기 바인더를 포함하는 바인더 조성물, 상기 바인더 조성물을 이용하는 슬러리, 상기 슬러리로 제조되는 전극, 그리고 상기 전극으로 제조되는 리튬 2차 전지에 관한 것이다.
- <2> 최근, 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 캠코더 등의 휴대용 전자기기에 대한 소형화, 경량화를 위한 개발이 꾸준히 진행되고 있다. 이와 함께 이들 전자기기의 전원으로 사용되는 2차 전지는 고용량화, 소형화, 경량화, 박리화가 요구되고 있으며, 그 중에서도 리튬 2차 전지는 높은 전압, 오랜 수명, 높은 에너지밀도 등의 장점 때문에 활발한 연구와 함께 생산, 판매되고 있다.
- <3> 이러한 리튬 2차 전지의 특성은 사용되는 전극, 전해액, 기타 전지재료에 의해 크게 좌우된다. 그 중에서 전극은 활물질과 집전체, 그리고 활물질과 활물질, 활물질과 집전체 사이의 결합력을 부여하는 바인더에 의해 물성이 결정된다. 특히 투입되는 활물질의 함량은 궁극적으로 결합할 수 있는 리튬 이온의 최대값과 관련이 있기 때문에 활물질의 함량이 높을수록 고용량의 전지를 제작할 수 있다. 따라서, 바인더의 접착력이 우수하여 바인더의 투입량을 줄일 수 있으면

그만큼 활물질의 함량을 높일 수 있는 전극을 제조할 수 있게 된다. 따라서 우수한 접착력을 가지는 바인더의 발명이 요구되고 있는 실정이다.

<4> 현재 사용되는 가장 대표적인 바인더는 PVDF(polyvinylidene fluoride)계 고분자로

NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)와 같은 유기용매에 혼합하여 바인더 조성물로 사용되고 있다. 그러나, PVDF계 바인더는 충분한 접착력을 유지하기 위해서 투입량이 많다는 단점과 NMP 유기용매 사용에 따른 환경적인 문제가 있다. 따라서, 물을 분산매로 사용하는 고효율의 바인더 조성물을 만들기 위한 시도가 이루어지고 있으며(특개평5-21068호 공보, 특개평5-74461호 공보 등), 화학구조가 다른 2상(二相)구조의 바인더가 제안되고 있다(한국특허공개번호 2000-0075953). 그러나 이러한 바인더를 사용하면 활물질과 집전체 사이의 접착력이 충분한 것이 아니고, 따라서 반복적인 충방전에 의한 용량저하가 빠르게 나타나는 현상을 발견하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<5> 본 발명자들은 상기와 같은 종래 바인더 제조 기술을 비교 실험한 결과, 바인더가 전지특성, 접착력, 코팅특성과 관련하여 구별되는 2상(相)이상의 구조를 가질 경우, 접착력이 높고 전지특성이 우수할 뿐 아니라, 슬러리를 집전체에 도포하는 코팅특성도 우수하다는 것을 발견하였으며, 이러한 바인더는 전지특성, 접착력, 코팅특성을 조절할 수 있는 2개 이상의 단계들로 나누어 바인더의 세부구조를 중첩함으로써 제조될 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<6> 본 발명은 전지특성과, 접착력 및/또는 코팅특성과 관련하여 구별되는 2 상(相) 이상의 구조를 가지는 복합폴리머 입자를 함유하는 전지용 바인더를 제공한다.

<7> 또한, 본 발명은 상기와 같이 물성이 구별되는 2상 이상을 가진 바인더의 제조방법, 상기 바인더가 물 또는 유기용매에 현탁된 바인더 조성물, 상기 바인더 조성물에 활물질과 전극재료 등을 혼합한 슬러리, 상기 슬러리로 제조된 리튬 2차 전지용 전극, 상기 전극을 사용하여 제조된 리튬 2차 전지를 제공한다.

<8> 아래에서는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다.

<9> 1. 전지용 바인더(복합폴리머 입자)

<10> 본 발명은 전지특성과, 접착력 및/또는 코팅특성과 관련하여 물성이 구별되는 2상 이상의 구조를 가지는 복합폴리머 입자를 함유하는 바인더로서, 전지특성을 조절할 수 있는 단량체들을 주성분으로 하는 폴리머(a);와 접착력을 조절할 수 있는 단량체들을 포함하는 폴리머(b), 접착력과 코팅특성을 동시에 조절할 수 있는 단량체들을 포함하는 폴리머(c), 또는 폴리머(b) 및 폴리머(c) 모두를 포함하는 바인더를 제공한다.

<11> 본 발명의 전지용 바인더를 구성하는 복합폴리머 입자는, 2 이상의 폴리머 입자 구조체가 단일의 균일상이 아니라, 서로 다른 2 이상의 상으로 구별되어 있으며, 바람직하게는 화학결합에 의해 상호결합되어 있는 단일입자이다. 바람직하게는, 2상의 복합폴리머 입자는 코어-셸 구조를 형성하고, 3상 이상의 경우는 양파와 같은 입체구조를 형성한다.

<12> 또한, 바인더 폴리머를 구성하는 단량체들은 고분자 상태로 물이나 유기용매에 용해되지 않는 것이다.

<13> 본 발명은 일반적으로 바인더 폴리머를 구성하는 단량체들 중에서도, 전지특성을 조절할 수 있는 단량체들, 접착력을 조절할 수 있는 단량체들, 그리고 접착력/코팅특성을 조절할 수 있는 단량체들을 구분하여, 이로부터 각각 전지특성을 조절할 수 있는 폴리머, 접착력을 조절할 수

있는 폴리머, 그리고 접착력/코팅특성을 조절할 수 있는 폴리머로 구별되게 중합하여 구별되는 2상(相) 이상의 구조를 가지는 복합폴리머 입자를 함유하는 전지 용 바인더를 제공하는 것이 특징이다.

<14> 전지특성을 조절할 수 있는 폴리머(a)를 구성하는 제1 단량체로는 (1) 스티렌계 모노머(예, 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-t-부틸스티렌); (2) 에틸렌, 프로필렌; (3) 공액디엔계 모노머(예, 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, p-페릴렌, 이소프렌); (4) 니트릴 함유 모노머(예, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴); (5) 아크릴산 에스테르(예, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트); (6) 메타크릴산 에스테르(예, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 히드록시프로필메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트) 등이 있으며, 상기 폴리머(a)는 상기 제1 단량체를 단독중합 또는 공중합하여 제조한다. 공중합의 경우 2종 내지 10종의 단량체들로 구성되는 것이 바람직하다.

15> 여기서, 전지특성으로는 예컨대 초기용량, 초기효율, 반복적인 충방전에 의한 용량변화 등이 있으며, 이러한 물성들에 대한 전체적인 평가를 의미할 수 있다.

16> 특히, 아크릴로니트릴 단량체는 삼중결합에 의해 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

17> 접착력을 조절할 수 있는 폴리머(b)를 구성하는 제2단량체로는 (1) 아크릴아미드계 모노머(예, 아크릴아미드, n-메틸올아크릴아미드, n-부톡시메틸아크릴아미드); (2) 메타크릴아미드계 모노

머(예, 메타크릴아미드, n-메틸올메타크릴아미드, n-부톡시메틸메타크릴아미드); (3) 불포화모노카르본산계 모노머(예, 아크릴산, 메타크릴산); (4) 불포화모노카르본산계 모노머(예, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산, 메타콘산, 글루타콘산, 테트라하이드로프탈산, 크로톤산, 이소크로톤산, 나딕산) 등의 기능성 모노머가 있다.

<18> 폴리머(b)는 상기 제2 단량체들로부터 선택된 1종 이상의 단량체로 단독중합 또는 공중합하거나, 상기 제2단량체들로 구성된 군에서 1종이상 선택하고 상기 제1단량체들로 구성된 군에서 1종 이상 선택한 단량체들로 공중합한다. 폴리머(b)는 공중합의 경우 2종 내지 15종의 단량체들로 구성되는 것이 바람직하다.

<19> 폴리머(b)는 제2단량체의 작용기와 집전체와의 결합력 향상에 의해 접착력을 향상시킬 수 있다.

<20> 접착력과 코팅특성을 동시에 조절할 수 있는 폴리머(c)는 상기 제2단량체 중 (1) 아크릴아미드계 모노머(특히, 아크릴아미드); (3) 불포화모노카르본산계 모노머(특히, 아크릴산); (4) 불포화모노카르본산계 모노머(특히, 이타콘산)를 포함하여 공중합하거나, 상기 제1단량체 및 제2단량체들로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 단량체를 더 추가하여 공중합 제조할 수 있다.

<21> 2상 구조를 가지는 복합폴리머 입자의 경우, 폴리머(a)의 비율은 50 내지 90 중량%, 폴리머(b) 또는 폴리머(c)의 비율은 10 내지 50 중량%를 차지하고, 3상 구조를 가지는 경우는 폴리머(a): 10내지 50중량%, 폴리머(b): 10내지 40 중량%, 폴리머(c): 10 내지 50 중량%를 차지한다. 그리고 4상 이상의 구조를 가지는 경우는 폴리머(a)와 폴리머(b)의 반복 중합이 50 내지 90 중량%를 차지하고, 폴리머(c)가 10내지 50 중량%를 차지하는 것이 바람직하다. 이는 나중에 중합되는 폴리머가 먼저 중합된 폴리머를 완전히 둘러싸는 것이 바람직하기 때문이다.

- <22> 또한, 복합폴리머 입자는 최종 입경이 100 nm 내지 300 nm이고 폴리머(a), 폴리머(b), 폴리머(c)의 유리전이온도가 -10 °C 내지 30 °C, 젤함량이 50 % 이상인 것이 바람직하다.
- <23> 이외에 중합 첨가제로 분자량 조절제 및 가교제를 사용할 수 있다. 특히 분자량 조절제와 가교제 투입량을 조절함으로써 복합폴리머 입자의 젤함량을 조절할 수 있다. 분자량 조절제로는 t-도데실머캅탄, n-도데실머캅탄, n-옥틸머캅탄 등을 사용할 수 있으며, 가교제로는 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 및 디비닐베젠 등을 사용할 수 있다.
- <24> 중합개시제로는 가교 반응을 야기할 수 있는 어떠한 화합물도 사용할 수 있으며, 구체적으로 암모늄퍼설페이트, 포타슘퍼설페이트, 벤조일 퍼옥사이드, 아조 비스 부틸로 니트릴, 부틸 하이드로퍼옥사이드, 및 큐멘 하이드로퍼옥사이드 등을 사용할 수 있으며, 이 중에서 수용성 또는 산화 환원 반응에 의한 중합 개시제가 바람직하다.
- <25> 본 발명에서 사용되는 복합폴리머 입자는 통상의 중합법, 예컨대 유화중합법이나 현탁중합법, 분산중합법, 시이드중합법 등의 2단 중합에 의한 방법에 의해 얻을 수 있다. 중합온도 및 중합시간은 중합법이나 사용하는 중합개시제의 종류 등에 따라 임의로 선택할 수 있지만, 통상 중합온도는 약 50-200 °C이고 중합시간은 0.5-20시간 정도이다.
- <26> 일실시태양으로 본 발명의 복합폴리머 입자는 전지특성을 향상시키는 제1 단량체들로 폴리머(a)를 중합시키고, 폴리머(a)에 접착력을 향상시키는 제2 단량체들을 첨가하여 제2단량체들을 주성분으로 함유하는 폴리머(b)를 폴리머(a)와 이상(異相)구조로 중합시킴으로써 제조한다.

- <27> 다른 일실시태양으로 본 발명의 복합폴리머 입자는 전지특성을 향상시키는 제1 단량체들로 폴리머(a)를 중합시키고, 폴리머(a)에 접착력 및 코팅특성을 향상시키는 폴리머(c)를 폴리머(a)와 이상(異相)구조로 중합시킴으로써 제조한다.
- <28> 또다른 일실시태양으로 본 발명의 복합폴리머입자는 전지특성을 향상시키는 제1 단량체들로 폴리머(a)를 중합시키고, 폴리머(a)에 접착력을 향상시키는 제2 단량체들을 첨가하여 제2단량체들을 주성분으로 함유하는 폴리머(b)를 폴리머(a)와 이상(異相)구조로 중합시키고, 여기에 접착력 및 코팅특성을 향상시키는 폴리머(c)를 폴리머(a) 및 폴리머(b)와 이상(異相)구조로 중합시킴으로써 제조한다.
- <29> 다른 실시태양으로는 폴리머(a), 폴리머(b), 폴리머(c)를 순차적으로 중합시키되, 폴리머(a)를 중합하는 단계, 폴리머(b)를 중합하는 단계, 폴리머(c)를 중합하는 단계를 각각 2회 이상 다른 단량체들을 사용하여 수행함으로써 4상 이상의 복합폴리머입자를 제공한다.
- <30> 2. 전지전극용 바인더 조성물
- <31> 본 발명에 따라 제조된 전지용 바인더는 통상적인 방법으로 용매에 용해시키거나 분산매에 분산시켜 바인더 조성물을 만들 수 있다.
- <32> 본 발명의 바인더 조성물에 분산매로 사용되는 액상물질은, 특별히 제한되지는 않지만, 후술하는 본 발명의 전지전극용 슬러리를 집전체에 도포건조했을 때, 복합폴리머입자의 형상을 유지할 수 있는, 상온상압에서 액체인 것이 바람직하다.
- <33> 사용가능한 분산매는, 상술한 복합폴리머 입자 및 활물질을 분산시킬 수 있는 것이면 좋고, 구체적인 예로는, 물; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, s-부탄올, t-부탄올, 펜타놀, 이소펜타놀, 헥사놀 등의 알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤,

메틸프로필케톤, 에틸프로필케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헵타논 등의 케톤류; 메틸에틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디n-아밀에테르, 디이소아밀에테르, 메틸프로필에테르, 메틸이소프로필에테르, 메틸부틸에테르, 에틸프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 에틸n-아밀에테르, 에틸이소아밀에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류; γ -부틸로락톤, δ -부틸로락톤 등의 락톤류; β -락탐 등의 락탐류; 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄 등의 환상 지방족류; 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 부틸벤젠, 이소부틸벤젠, n-아밀벤젠 등의 방향족탄화수소류; 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 지방족탄화수소류; 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 채상 및 환상의 아미드류; 유산(乳酸)메틸, 유산에틸, 유산프로필, 유산부틸, 안식향산메틸 등의 에스테르류; 후술하는 전해액의 용매를 이루는 액상물질 등을 들 수 있지만, 이들 중에서도 비점 80 °C 이상, 바람직하게는 85 °C 이상의 분산매를 사용하는 것이 전극제작의 공정상 바람직하다.

14> 또한, 필요에 따라서는, 후술하는 슬러리의 항에서 설명하는 첨가제나 다른 보존안정제 등을 첨가할 수도 있다.

15> 3. 전지 전극용 슬러리

6> 본 발명의 슬러리는 상술한 본 발명의 바인더 조성물에, 활물질 및 필요에 따라서 첨가물을 혼합한 것이다.

7> 전극 활물질은 전지의 용량을 결정하는 중요한 물질로서, 양극에 사용되는 활물질에는 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리티오펜과 같은 도전성 고분자, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬망간산화물 등의 금속산화물, 그리고 금속산화물과 도전성 고분자의 복합금속산화물 등이 있다. 또한 음극 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, MPCF, MCMB, PIC, 페놀 수지 조성

체, PAN계 탄소섬유, 그라파이트 등의 탄소질 물질, 폴리아센과 같은 도전성 고분자, 리튬금속, 리튬합금 등의 리튬계 금속 등이 있다.

<38> 전극 슬러리는 활물질 이외에 필요에 따라서 도전제와 점도 조절제, 보조결착제 등을 첨가할 수 있다. 점도 조절제로는 카르복실메틸셀룰로오즈, 카르복시에틸셀룰로오즈, 에틸셀룰로오즈, 히드록시메틸셀룰로오즈, 히드록시프로필셀룰로오즈, 카르복시에틸메틸셀룰로오즈, 폴리에틸렌 옥사이드, 에틸렌글리콜 등의 수용성 고분자를 사용할 수 있다.

<39> 4. 리튬 2차 전지 전극

<40> 본 발명의 전극은, 상기 바인더 조성물에 활물질을 혼합한 혼합물인 전지 전극용 슬러리를 집 전체에 도포하고, 분산매를 건조 등의 방법으로 제거하여, 집전체에 활물질을 결착시킴과 아울러 활물질끼리를 결착시켜서 전지의 전극을 제조한 것이다.

<41> 집전체는, 통상 도전성 재료로 된 것이면 특별히 제한되지 않지만, 보통 철, 구리, 알루미늄, 니켈 등의 금속제인 것을 사용한다.

<42> 5. 리튬 2차 전지

<43> 본 발명의 리튬 2차 전지는 본 발명의 상기한 전극을 정극 및/또는 부극으로 사용한 리튬 2차 전지이다. 이와 같은 리튬2차 전지의 전해액은 통상 사용되는 것으로 하여도 좋고, 부극활물질, 정극활물질의 종류에 따라서 전지로서의 기능을 발휘하는 것을 선택하면 좋다. 예컨대, 리튬 2차 전지의 전해액은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 등을 지지 전해질로 하고, 고유전성 용매인 EC 혹은 PC와 저점도 용매인 DEC, DMC, EMC 등의 알킬카보네이트를 적절히 조절한 혼합 용매를 사용한다.

<44> 이하 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 자세히 설명할 것이나 본 발명이 이로써 한정되는 것은 아니다.

<45> 실시예 1

<46> [바인더 조성물]

<47> 이온교환수 196.0 g을 반응기 내부에 투입하고 온도를 75 °C까지 상승시켰다. 이온교환수의 온도가 75 °C에 도달하면 스티렌 49.8 g, 1,3-부타디엔 46.5 g, 소디움라우릴설페이트 0.65 g을 투입하였다. 반응기내 온도를 75 °C로 유지하면서 포타슘퍼설페이트 0.32 g을 10.0 g의 이온교환수에 용해시켜 투입함으로써 폴리머(a) 중합을 완성하였다.

<48> 상기 폴리머(a) 중합물에 이온교환수 93.0 g, 스티렌 30.0 g, 부틸아크릴레이트 60.1 g 아릴메타크릴레이트 0.8 g, 이타콘산 5.4 g, 소디움라우릴설페이트 0.15 g을 혼합하여 유탕시킨 반응물을 3시간에 나누어 투입하면서, 포타슘퍼설페이트 0.21 g을 10.0 g의 이온교환수에 용해시켜 마찬가지로 3시간동안 투입함으로써 폴리머(b) 중합을 완성하였다.

<49> 이상의 복합폴리머 중합물에 수산화칼륨을 사용하여 pH=7이 되게 조절하여 음극용 바인더 조성물을 완성하였다. 양극용 바인더 조성물은 바인더 조성물 50 g에 NMP 500 g을 첨가한 후, 90 °C에서 증류를 통해 물을 제거하여 완성하였다.

<50> 중합된 바인더의 고유 물성은 다음과 같은 세가지로 측정하였다. 우선 광산란 장치를 이용하여 입경을 측정한 결과 161 nm이었고, DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 10 °C/분의 승온속도로 측정한 유리전이온도는 -3 °C이었다. 또한, 톨루엔을 용매로 사용하여 측정한 젤함량(Gel Content)는 85 %이었다.

<51> [슬러리]

- <52> 물을 분산매로 하여, 천연흑연 94 g, 도전성 고분자 1.0 g, 바인더 2.5 g, 수용성 고분자 2.5 g의 비율로 혼합하고, 전체 고형분 함량이 45 %가 되도록 하여 음극용 슬러리를 제조하였다.
- <53> 양극은 NMP를 분산매로 사용하며, 활물질인 LiCoO_2 94 g, 도전성 고분자 1.0 g, 바인더 5.0 g의 비율로 혼합하고, 마찬가지로 고형분 함량이 45 %가 되도록 하여 슬러리를 제조하였다.
- <54> [전극]
- <55> 상기 완성된 각각의 슬러리를 음극은 구리박에, 양극은 알루미늄박에 200 μm 두께로 도포하고, 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분 동안 상압 건조하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 동안 진공 건조하였다. 건조된 각각의 전극을 공극율(porosity)이 30 % 되게 프레스하여 전극을 완성하였다.
- <56> [전지]
- <57> 상기 건조된 양극과 음극 사이에 폴리올레핀 미세다공막으로 만들어진 분리막을 넣어서 코인형 전지를 제작하였다. 그리고 EC:EMC=1:2(체적비) 혼합용매를 사용하여 LiPF_6 전해질을 1몰/리터의 농도로 용해시킨 전해액을 투입하여 전지를 완성하였다.
- <58> [전지성능 평가]
- <59> 전지특성은 0.1 C의 정전류법으로, 3 사이클과 30 사이클의 충방전을 반복하였으며, 초기용량, 초기효율, 3 사이클 후의 용량, 30 사이클 후의 용량을 비교하였다. 평가는 동일한 바인더 조성물에 대해 5 개 이상의 코인형 전지를 제작하여 평가한 후, 평균값으로 정하였다.
- <60> [접착력 평가]
- <61> 활물질과 집전체 사이의 접착력을 측정하기 위하여 제작된 전극 표면에 에폭시 판을 부착시켜 활물질을 고정시키고, 일정 두께로 자른 집전체를 벗겨 내며 180 $^{\circ}$ 벗김강도를 측정하였다. 평가는 5 개 이상의 벗김강도를 측정하여 평균값으로 정하였다.

<62> [코팅특성 평가]

<63> 코팅특성을 평가하기 위하여 고형분 함량을 기존의 45 %에서 51 %로 높여서 슬러리를 만든 다음, 마찬가지로 집전체에 200 μm 의 두께로 도포하여 도포된 상태를 0, X 로 평가하였다(0:슬러리가 집전체를 완전히 도포한 경우, X:도포되지 않은 집전체 표면이 나타난 경우).

<64> 실시예 2

<65> [바인더 조성물]

<66> 폴리머(a)는 실시예 1과 동일한 중합방법을 따르며, 폴리머(a) 중합물에 이온교환수 93.0 g, 스티렌 30.0 g, 부틸아크릴레이트 60.1 g 아릴메타크릴레이트 0.8 g, 이타콘산 2.0 g, 아크릴아미드 1.4 g, 아크릴산 2.0 g, 소듐라우릴설페이트 0.15 g을 혼합하여 유탕시킨 반응물을 3시간에 나누어 투입하면서, 포타슘퍼설페이트 0.21 g을 10.0 g의 이온교환수에 용해시켜 마찬가지로 3시간동안 투입함으로써 폴리머(c) 중합을 완성하였다.

<67> 이외의 바인더 조성물 제조과정, 고유물성 측정방법들은 실시예 1과 동일하게 수행하였으며, 입경은 158nm, 유리전이온도는 -5°C , 젤함량은 86%이었다.

<68> 또한 상기 바인더 조성물을 사용한 슬러리 제작, 전지 제작, 전지성능 평가, 접착력 평가, 코팅특성 평가 방법들도 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

<69> 실시예 3 내지 실시예 7

<70> 바인더 조성물에 사용되는 단량체들을 표1과 같이 변경하여 폴리머(a)와 폴리머(b) 또는 폴리머(a)와 폴리머(c)의 복합폴리머 입자를 중합하는 것을 제외하고는 실시예 1 또는 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

<71> 이외의 바인더 조성물 제조과정, 고유물성 측정방법, 슬러리 제작, 전지 제작, 전지성능 평가, 접착력 평가, 코팅특성 평가 방법들도 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

<72> 【표 1】

<단위 : g>

	실시예 3		실시예 4		실시예 5		실시예 6		실시예 7	
	폴리머 (a)	폴리머 (b)	폴리머 (a)	폴리머 (b)	폴리머 (a)	폴리머 (c)	폴리머 (a)	폴리머 (c)	폴리머 (a)	폴리머 (c)
스티렌	49.8	31.8	31.8	47.0	25.0	30.0	25.0	30.0	31.8	47.0
메틸메타크 릴레이트					24.8					
아크릴로니 트릴							24.8			
아릴메타크 릴레이트		0.8	0.8			0.8		0.8	0.8	
부틸아크릴 레이트		63.7	63.7			60.1		60.1	63.7	
1,3- 부타디엔	46.5			43.9	46.5		46.5			43.9
아크릴아미 드						1.4		1.4		1.4
이타콘산				5.4		2.0		2.0		2.0
아크릴산						2.0		2.0		2.0
입경 (nm)	155		163		160		161		158	
유리전이온 도 (℃)	-4		-4		-3		-5		-4	
젤 함량 (%)	85		83		85		86		85	

73> 비교예 1, 2, 실시예 8, 9

74> 바인더 조성물에 사용되는 단량체들을 표2와 같이 변경하여 각각 1상, 3상, 4상의 복합 폴리머 입자를 중합하는 것을 제외하고는 실시예 1 또는 실시예 2와 동일하게 수행하였다. 단, 복합 폴리머 입자의 크기를 일정하게 조절하기 위하여 폴리머(a) 중합과정에서 투입되는 소디 움라우릴설페이트의 양을 각각 0.23 g, 0.71 g, 1.1 g 으로 변경하였다.

<75> 이외의 바인더 조성물 제조과정, 고유물성 측정방법, 슬러리 제작, 전지 제작, 전지성능 평가, 접착력 평가, 코팅특성 평가 방법들도 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

<76> 【표 2】

<단위 : g>

	비교예 1	비교예 2	실시예 8			실시예 9			
	폴리머 (c)	폴리머 (c)	폴리머 (a)	폴리머 (b)	폴리머 (c)	폴리머 (a)	폴리머 (a)	폴리머 (b)	폴리머 (c)
스티렌	30.0	47.0	25.0	30.0	30.0	25.0	25.0	30.0	30.0
아크릴로니트 릴			24.8			24.8	24.8		
아릴메타크릴 레이트	0.8			0.8	0.8			0.8	0.8
부틸아크릴레 이트	60.1			60.1	60.1			60.1	60.1
1,3-부타디엔		43.9	46.5			46.5	46.5		
아크릴아미드	1.4	1.4			1.4				1.4
이타콘산	2.0	2.0		5.4	2.0			5.4	2.0
아크릴산	2.0	2.0			2.0				2.0
입경 (nm)	164	153	167			168			
유리전이온도 (℃)	-2	-4	-3			-4			
젤 함량 (%)	86	84	84			83			

<77> 실시예 10 내지 실시예 14

<78> 복합폴리머 입자의 유리전이온도와 젤함량을 변경시키기 위하여 단량체들을 표3과 같이 조절하여 복합폴리머 입자를 중합하는 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

<79> 이외의 바인더 조성물 제조과정, 고유물성 측정방법, 슬러리 제작, 전지 제작, 전지성능 평가, 접착력 평가, 코팅특성 평가 방법들은 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

<80>

【표 3】

<단위 : g>

	실시예 10		실시예 11		실시예 12		실시예 13		실시예 14	
	폴리머 (a)	폴리머 (c)	폴리머 (a)	폴리머 (c)	폴리머 (a)	폴리머 (c)	폴리머 (a)	폴리머 (c)	폴리머 (a)	폴리머 (c)
스티렌	25.0	43.0	25.0	56.0	25.0	30.0	25.0	30.0	25.0	30.0
t-도데실 머캅탄								0.3		0.8
아크릴로니 트릴	24.8		24.8		24.8		24.8		24.8	
아릴메타크 릴레이트		0.8		0.8		2.0		0.8		0.8
부틸아크릴 레이트		47.1		34.1		60.1		60.1		60.1
1,3- 부타디엔	46.5		46.5		46.5		46.5		46.5	
아크릴아미 드		1.4		1.4		1.4		1.4		1.4
이타콘산		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0
아크릴산		2.0		2.0		2.0		2.0		2.0
입경 (nm)	158		163		160		161		158	
유리전이온 도 (℃)	14		37		-3		-5		-4	
젤 함량 (%)	85		83		95		63		44	

81> 실시예 15 내지 실시예 17

82> 복합폴리머 입자의 크기를 변경시키기 위하여 폴리머(a) 중합 단계에서 투입되는 소듐 라우릴설페이트 각각 1.15 g, 0.3 g, 0.18 g으로 조절하는 것을 제외하고는 표4에 정리된 바와 같이 실시예 6과 동일한 처방을 사용하였다.

33> 이외의 바인더 조성물 제조과정, 고유물성 측정방법, 슬러리 제작, 전지 제작, 전지성능 평가, 접착력 평가, 코팅특성 평가 방법들은 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

34>

【표 4】

<단위 : g>

	실시예 15		실시예 16		실시예 17	
	폴리머 (a)	폴리머 (c)	폴리머 (a)	폴리머 (c)	폴리머 (a)	폴리머 (c)
스티렌	25.0	30.0	25.0	30.0	25.0	30.0
t-도데실머캅탄						
아크릴로니트릴	24.8		24.8		24.8	
아릴메타크릴레이트		0.8		0.8		0.8
부틸아크릴레이트		60.1		60.1		60.1
1,3-부타디엔	46.5		46.5		46.5	
아크릴아미드		1.4		1.4		1.4
이타콘산		2.0		2.0		2.0
아크릴산		2.0		2.0		2.0
입경 (nm)	93		219		314	
유리전이온도 (℃)	-5		-3		-3	
젤 함량 (%)	85		83		86	

<85> [평가결과]

<86> 이상의 실시예 1 내지 실시예 17, 비교예 1, 2의 전지성능, 접착력, 코팅특성 평가결과를 표 5
에 정리하였다.

<87>

【표 5】

	전지 성능				접착력 (g/cm)	코팅특성
	초기용량 (mAh/g)	초기효율 (%)	용량(3 사이클) (mAh/g)	용량(30 사이클) (mAh/g)		
실시예 1	299	87.8	280	247	20.3	X
실시예 2	298	88.0	278	245	21.2	0
실시예 3	298	87.9	280	247	7.2	X
실시예 4	297	87.9	281	248	18.8	X
실시예 5	301	88.3	283	252	21.3	0
실시예 6	307	89.6	295	272	21.8	0
실시예 7	297	87.8	280	246	19.7	0
비교예 1	294	87.5	276	241	21.3	0
비교예 2	295	87.5	279	245	19.8	0
실시예 8	305	89.8	291	269	21.2	0
실시예 9	303	89.6	286	268	21.4	0
실시예 10	309	89.7	296	272	24.7	0
실시예 11	310	89.8	298	274	19.2	0
실시예 12	308	89.6	296	272	21.8	0
실시예 13	308	89.8	298	273	19.9	0
실시예 14	309	89.7	298	275	15.3	0
실시예 15	308	89.7	298	273	19.6	0
실시예 16	307	89.8	297	275	23.7	0
실시예 17	309	89.7	297	275	20.1	0

<88> 폴리머(c)로만 구성된 바인더를 사용한 비교예 1, 2를 살펴보면, 전지특성을 향상시키는 폴리머(a) 성분이 없기 때문에 전지특성이 저하된 결과를 나타내었다. 이에 비해 폴리머(a)를 포함하여 2상 이상의 구조를 가지는 복합폴리머 입자를 바인더로 사용한 실시예들의 경우, 전지특성이 향상되는 경향이 나타났다.

<89> 폴리머(a) 성분에 아크릴로니트릴이 포함되었을 때 특히 전지특성이 향상되는 경향을 나타내었다. 이러한 특성은 아크릴로니트릴 성분의 삼중결합이 전기적 특성을 향상시키기 때문으로 생각된다.

- <90> 또 접착력은 폴리머(c) 성분 에 이타콘산, 혹은 아크릴산, 아크릴아미드 성분과 같은 제 2단량체가 포함되었을 때 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 제2단량체 성분에 포함되는 작용기들과 집전체와의 결합력이 우수하기 때문으로 생각된다.
- <91> 또한, 유리전이온도는 -10°C 내지 30°C 범위에서, 젤함량은 50 %이상에서, 입자크기는 100 nm 내지 300 nm 범위에서 우수한 접착력을 나타내었다.
- <92> 코팅특성은 폴리머(b) 또는 폴리머(c) 성분 에 제 2단량체 성분이 적절히 조절된(예를 들면, 이타콘산, 아크릴산, 아크릴아미드 성분이 포함된) 경우 우수하였으며, 제 2단량체 성분이 포함되지 않는 경우는 코팅특성이 저하되었다.

【발명의 효과】

- <93> 본 발명에 따라, 2상 이상의 구조를 가지며, 입경이 100 nm 내지 300 nm, 유리전이온도가 -10°C 내지 30°C , 젤함량이 50 % 이상인 바인더는 기존의 바인더에 비해 접착력과 전지특성 그리고 코팅특성이 우수하다. 따라서 본 발명의 바인더는 리튬 2차전지 제작 공정에 유용하게 활용되어 생산성을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 우수한 전지특성을 가지는 리튬 2차 전지를 제작할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

전지특성, 접착력, 코팅특성과 관련하여 물성이 구별되는 2상(相) 이상의 구조를 가지는 복합 폴리머 입자를 함유하는 바인더로서, 전지특성을 조절할 수 있는 단량체를 주성분으로 하는 폴리머(a);와 접착력을 조절할 수 있는 단량체를 포함하는 폴리머(b), 접착력과 코팅특성을 동시에 조절할 수 있는 단량체를 포함하는 폴리머(c), 또는 폴리머(b) 및 폴리머(c) 모두를 포함하는 바인더.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 바인더 내부를 기준으로 순서는 폴리머(a), 폴리머(b), 폴리머(c) 순인 것이 특징인 바인더.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상이한 물성의 안쪽 폴리머는 바깥쪽 폴리머에 의해 둘러싸인 것이 특징인 바인더.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 폴리머(a)는 바인더 폴리머를 구성하는 단량체 중 스티렌계 모노머, 에틸렌, 프로필렌, 공액디엔계 모노머, 니트릴 함유 모노머, 아크릴산 에스테르, 및 메타크릴산 에스테르로 구성된 제1 단량체 군에서 선택된 1종 이상의 단량체를 포함하여 중합된 것이 특징인 바인더.

【청구항 5】

제4항에 있어서, 제1 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, p-t-부틸스티렌; 에틸렌, 프로필렌; 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, p-페틸렌, 이소프렌; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴; 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 히드록시프로필메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트를 포함하는 것이 특징인 바인더.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 폴리머(b)는 바인더 폴리머를 구성하는 단량체 중 아크릴아미드계 모노머, 메타크릴아미드계 모노머, 불포화모노카르본산계 모노머 및 불포화모노카르본산계 모노머로 구성된 제2 단량체 군에서 1종 이상 선택된 단량체와 제 4 항의 제 1 단량체 군에서 1 종 이상 선택된 단량체가 공중합된 것이 특징인 바인더.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 제2단량체는 아크릴아미드, n-메틸올아크릴아미드, n-부톡시메틸아크릴아미드; 메타크릴아미드, n-메틸올메타크릴아미드, n-부톡시메틸메타크릴아미드; 아크릴산, 메타크릴산; 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산, 메타콘산, 글루타콘산, 테트라하이드로프탈산, 크로톤산, 이소크로톤산, 나딕산을 포함하는 것이 특징인 바인더.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 폴리머(c)는 바인더 폴리머를 구성하는 단량체 중 아크릴아미드계 모노머, 불포화모노카르본산계 모노머 및 불포화모노카르본산계 모노머를 포함하여 공중합된 것이 특징인 바인더.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 폴리머(c)는 제4항의 제1단량체 군 및 제6항의 제2단량체 군에서 선택된 1종 이상의 단량체가 더 추가되어 공중합된 것이 특징인 바인더.

【청구항 10】

제8항에 있어서, 폴리머(c)는 아크릴아미드, 아크릴산, 이타콘산이 포함된 공중합체인 것이 특징인 바인더.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 폴리머(a), 폴리머(b), 폴리머(c)를 순차적으로 중합시키되, 폴리머(a)를 중합하는 단계, 폴리머(b)를 중합하는 단계, 폴리머(c)를 중합하는 단계를 각각 2회 이상 다른 단량체들을 사용하여 수행함으로써 제조된 4상 이상의 복합폴리머입자를 함유하는 바인더.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 2상 구조를 가지는 복합 폴리머 입자는 폴리머(a)의 비율이 50 내지 90 중량%, 폴리머(b) 또는 폴리머(c)의 비율이 10내지 50 중량%이고, 3상 구조를 가지는 복합 폴리머 입자는 폴리머(a): 10내지 50중량%, 폴리머(b): 10내지 40 중량%, 폴리머(c): 10 내지 50 중량%이고, 4상 이상의 구조를 가지는 복합 폴리머는 폴리머(a)와 폴리머(b)의 반복 중합이 50 내지 90 중량%이고, 폴리머(c)가 10내지 50 중량%인 것이 특징인 바인더.

【청구항 13】

제1항에 있어서, 최종 입경이 100 nm 내지 300 nm인 바인더.

【청구항 14】

제1항에 있어서, 폴리머(a), 폴리머(b), 폴리머(c) 각각의 유리전이온도가 -10 ℃ 내지 30 ℃ 인 것이 특징인 바인더.

【청구항 15】

제1항에 있어서, 젤함량이 50 % 이상인 것이 특징인 바인더.

【청구항 16】

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 바인더와 활물질을 함유한 리튬 이온 2차 전지 전극용 슬러리.

【청구항 17】

제16항에 기재된 슬러리가 집전체에 도포되어 제조된 리튬 이온 2차 전지용 전극.

【청구항 18】

제17항에 기재된 전극으로 제조된 리튬 이온 2차 전지.